

Zur Kenntnis der Phenol- und Kresolsulfochloride

Von

Eugen Riesz, Fritz Berndt und Georg Hitschmann

Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Über die Darstellung der Phenol- und Kresolsulfochloride war in dieser Zeitschrift bereits vor einiger Zeit berichtet worden¹. In vorliegender Arbeit wurden dieselben zunächst durch Überführung in ihre Anilide charakterisiert, wobei aus *p*-Kresoldisulfochlorid ein Produkt erhalten wurde, welches einen F. P. von 129° zeigte, während R. A n s c h ü t z und Th. K ü r t e n² aus 4-Oxy-1-methylbenzol-3,5-disulfosäure mit Phosphorpentachlorid ein unreines, hygroskopisches, kristallinisches Sulfochlorid und aus diesem ein Anilid vom F. P. 231° erhielten³.

Da seinerzeit ferner für Phenol- und *m*-Kresoltrisulfochlorid isomere Formulierungen in Erwägung gezogen wurden, nach welchen der dritte Sulfochloridrest an Stelle des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe eingetreten ist, wurde auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol- und *m*-Kresoltrisulfochlorid und anschließend auch auf die Phenol- und Kresoldisulfochloride untersucht. Hierbei entstanden aus Phenoldi- und trisulfochlorid die entsprechenden Chlorbenzolsulfochloride, u. zw. aus Phenoldisulfochlorid das zuerst von J. Pollak und L. v. Fiedler⁴ aus Phenoldisulfosäure, später von S. C. H. Olivier⁵ aus Disulfanilsäure und schließlich im hiesigen Laboratorium von E. Katscher⁶ aus Chlorbenzol mit Chlorsulfonsäure hergestellte 1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid, aus Phenoltrisulfochlorid hingegen das von J. Pollak und L. v. Fiedler⁷ aus Phenoltrisulfosäure und später von S. C. H. Olivier⁸ aus Trisulfanilsäure dargestellte 1-Chlorbenzol-2,4,6-trisulfochlorid^{8a}.

o-Kresoldisulfochlorid konnte mit Phosphorpentachlorid in ein Chlortoluoldisulfochlorid übergeführt werden, welches zwar

¹ J. Pollak, E. Gebauer-Fülneegg und E. Riesz, Monatsh. f. Ch. 46, 383 (1925).

² Ann. 457, 264 (1927).

³ Diese Verhältnisse sollen noch in einer folgenden Mitteilung erörtert werden.

⁴ Monatsh. f. Ch. 39, 182 und 193 (1918).

⁵ Rec. 38, 351 (1919).

⁶ Dissertation E. Katscher, Wien 1923.

⁷ Monatsh. f. Ch. 39, 182 und 193 (1918).

⁸ Rec. 39, 194 (1920). ^{8a} Lange nach Abschluß der angeführten Versuche erschien eine Veröffentlichung von W. Davies und E. S. Wood (J. chem. Soc., London 1928, 1122, C. 1928, II., 238), in welcher auch über die Umwandlung von Phenoltrisulfochlorid in Chlorbenzoltrisulfochlorid berichtet wird.

gegenüber dem von W. P. W y n n e und J. B r u c e ⁹ aus 2-Amino-1-methylbenzol-3,5-disulfosäure hergestellten Produkt eine geringe Schmelzpunktdifferenz aufwies, mit demselben aber dennoch identisch sein dürfte, da der Schmelzpunkt des in vorliegender Arbeit erhaltenen Chlortoluoldisulfanilids mit demjenigen des von W. P. W y n n e und J. B r u c e ¹⁰ dargestellten wieder übereinstimmte.

Auch *m*-Kresoldi- und -trisulfochlorid gaben bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid die entsprechenden *m*-Chlortoluolsulfochloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Kresoldisulfochlorid entstand nicht *p*-Chlortoluoldisulfochlorid, sondern es wurde immer eine schwefelfreie Verbindung erhalten, die auf Grund ihrer Analysenwerte ein Pentachlortoluol darstellt. Der F. P. dieser Verbindung lag unmittelbar nach ihrer Darstellung und Reinigung konstant bei 196°, nach vierwöchigem Liegen im Exsikkator war er jedoch auf 218°, dem F. P. des *eso*-Pentachlortoluols ¹¹ gestiegen und blieb dann konstant. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten konnte vorläufig nicht erbracht werden; man könnte vielleicht Isomorphie annehmen oder eine Umlagerung des ev. primär entstandenen, noch unbekanntes 3,4,5-Trichlorbenzalchlorids in *eso*-Pentachlortoluol.

Durch Überführung von Phenol-, bzw. *m*-Kresoltrisulfochlorid in dreifach substituiertes Chlorbenzol-, bzw. Chlortoluol erscheint die in der eingangs erwähnten Mitteilung noch in Betracht gezogene Esterformulierung ¹² die im Falle des *m*-Kresoltrisulfochlorids bereits durch Überführung in das Trimercaptoderivat ¹³ widerlegt worden war, endgültig ausgeschaltet.

Im Anschluß an die angeführten Versuche wurde auch das in der eingangs erwähnten Arbeit erhaltene *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid ¹⁴ durch Darstellung des Amids charakterisiert, während bei energischer Einwirkung von Anilin unter Aufspaltung des Sulfonylringes das in vorliegender Arbeit schon beschriebene *m*-Kresoldisulfanilid entstand.

Versuchsteil.

I. Derivate des Phenols.

(Bearbeitet von Fritz Berndt.)

Phenoldisulfochlorid (F. P. 89°) wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Anilin eine Stunde erwärmt und der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure digeriert, wobei sich das Anilid als bald erstarrendes Öl abschied. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlen-

⁹ Journ. chem. Soc., London, 73, 731 (1898); C. 1899, I., 199.

¹⁰ l. c.

¹¹ Beilstein und Kuhlberg, Ann. 150, 293 (1869).

¹² Monatsh. f. Ch. 46, 397 (1925).

¹³ J. Pollak und E. Riesz, Monatsh. f. Ch. 50, 251 (1928).

¹⁴ Monatsh. f. Ch. 46, 391 (1925).

stoff, Chloroform, unlöslich in Wasser und lieferte, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, ein analysenreines Produkt vom konstanten Schmelzpunkt 205°. Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum über Chlorecalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{18}H_{16}O_5S_2N_2$ eines Phenoldisulfanilids berechneten in Übereinstimmung standen.

0·1485 g Substanz: 8·35 cm³ N (20°, 747 mm)

0·1232 g „ 6·93 cm³ N (13°, 752 mm).

Ber. für $C_{18}H_{16}O_5S_2N_2$: N 6·93.

Gef.: N 6·44, 6·65.

3 g Phenoldisulfochlorid wurden mit 15 g Phosphorpentachlorid unter Zugabe einiger Tropfen Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf 120–130° erhitzt. Das nach dem Ausgießen auf Eis abgeschiedene Produkt konnte nach dem Umkristallisieren aus Ligroin durch den Schmelzpunkt (F. P. 88°) sowie den Mischschmelzpunkt mit dem aus Chlorbenzol hergestellten 1-Chlorbenzol-2,4-disulfochlorid mit genaueter Verbindung identifiziert werden.

Phenoltrisulfochlorid (F. P. 193°) wurde analog wie das Disulfochlorid in sein Anilid übergeführt, welches in Alkohol, Essigester leicht, dagegen in Benzol, Äther, Chloroform schwer löslich war und nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 247° zeigte. Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für ein Phenoltrisulfanilid berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1370 g Substanz: 8·95 cm³ N (16°, 752 mm)

0·1595 g „ 10·46 cm³ N (20°, 750 mm).

Ber. für $C_{21}H_{21}O_7N_3S_3$: N 7·51.

Gef.: N 7·63, 7·54.

Phenoltrisulfochlorid wurde analog wie das Disulfochlorid mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid chloriert, wobei ein in Benzol und Chloroform leicht, in Äther schwerer lösliches Produkt erhalten wurde, welches, aus Ligroin umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von 170–171° zeigte, der nach Angaben der Literatur¹⁵ dem 1-Chlorbenzol-2,4,6-trisulfochlorid zukommt. Auch die Chlor- und Schwefelbestimmungen der im Vakuum über Chlorecalcium zur Konstanz getrockneten Substanz ergaben Werte, die mit den für die angenommene Formel berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1504 g Substanz: 0·2109 g AgCl, 0·2604 g BaSO₄

0·1228 g „ 0·1724 g AgCl, 0·2120 g BaSO₄.

Ber. für $C_6H_2O_6S_3Cl_4$: Cl 34·75; S 23·57.

Gef.: Cl 34·69, 34·73; S 23·78, 23·71.

II. Derivate des *o*-Kresols.

(Bearbeitet von Georg Hitschmann.)

o-Kresoldisulfochlorid (F. P. 85–86°) wurde in ätherischer Lösung analog, wie bei den Phenolsulfochloriden beschrieben, in sein Anilid übergeführt. Dasselbe war löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln und zeigte, wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, schließlich den konstanten F. P. von 154°. Die Analysen der im Vakuum über Chlorecalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$ eines *o*-Kresoldisulfanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

¹⁵ Monatsh. f. Ch. 39, 198 (1918); Rec. 39, 194 (1920).

5·038 mg	Substanz:	10·015 mg	CO ₂ ,	2·023 mg	H ₂ O
5·193 mg	„	10·326 mg	CO ₂ ,	2·133 mg	H ₂ O
0·1271 g	„	7·50 cm ³	N ₂ (23°, 748 mm)		
0·1725 g	„	9·91 cm ³	N ₂ (23°, 748 mm)		

Ber. für C₁₉H₁₈O₅N₂S₂: C 54·51; H 4·34; N 6·70.
 Gef.: C 54·21, 54·23; H 4·49, 4·60; N 6·70, 6·52.

o-Kresoldisulfochlorid wurde mit der dreifach molaren Menge Phosphor-pentachlorid am Ölbad 6 Stunden auf 140° erwärmt und die nach dem Ausgießen auf Eis sich abscheidende, zähflüssige, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Masse aus Petroläther umkristallisiert, wobei rein weiße, kristallinische Warzen erhalten wurden, die schließlich den konstanten F. P. von 78° zeigten. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel C₇H₅O₄Cl₃S₂ eines Chlortoluoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5·121 mg	Substanz:	4·812 mg	CO ₂ ,	0·947 mg	H ₂ O
5·037 mg	„	4·731 mg	CO ₂ ,	0·829 mg	H ₂ O
0·1725 g	„	0·2273 g	AgCl		
0·1231 g	„	0·1763 g	BaSO ₄		

Ber. für C₇H₅O₄Cl₃S₂: C 25·96; H 1·56; Cl 32·88; S 19·82.
 Gef.: C 25·62, 25·62; H 2·07, 1·84; Cl 32·60; S 19·67.

Da der F. P. des von W. P. Wynne und J. Bruce¹⁶ aus *o*-Toluidindisulfosäure hergestellten *o*-Chlortoluoldisulfochlorids von 85° mit demjenigen des in dieser Arbeit aus *o*-Kresoldisulfochlorid hergestellten nicht übereinstimmte, wurde das *o*-Chlortoluoldisulfochlorid vom F. P. 78° in üblicher Weise in sein Anilid übergeführt, um dieses mit dem von Wynne und Bruce aus ihrem Disulfochlorid hergestellten Anilide zu vergleichen. Die auf diese Weise erhaltene Substanz wurde aus Eisessig umkristallisiert, wobei ein konstanter F. P. von 183° erreicht wurde, der mit dem F. P. des von Wynne und Bruce hergestellten Chlortoluoldisulfanilids in Übereinstimmung stand. Da auch die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz Werte ergab, die mit den für die Formel C₁₉H₁₇O₄N₂S₂Cl berechneten übereinstimmen, ist der Verbindung die Formel eines 2-Chlortoluol-3,5-disulfanilids zuzuschreiben.

5·059 g	Substanz:	9·642 mg	CO ₂ ,	1·863 mg	H ₂ O
5·127 mg	„	9·792 mg	CO ₂ ,	1·857 mg	H ₂ O
0·1253 g	„	0·0406 g	AgCl		
0·2179 g	„	12·19 cm ³	N ₂ (23°, 748 mm)		

Ber. für C₁₉H₁₇O₄N₂S₂Cl: C 52·20; H 3·92; Cl 8·12; N 6·41.
 Gef.: C 51·98, 52·09; H 4·12, 4·05; Cl 8·02; N 6·35.

III. Derivate des *m*-Kresols.

(Bearbeitet von Fritz Berndt.)

m-Kresoldisulfochlorid (F. P. 84—89°) wurde in üblicher Weise in ätherischer Lösung in sein Anilid übergeführt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, Äther und wurde zunächst aus Chloroform, dann aus Äther, bzw. sofort aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, worauf der konstante Schmelzpunkt der Substanz bei 185° lag. Die Stickstoffbestimmungen der im

¹⁶ Journ. chem. Soc., London, 73, 731 (1893); C. 1893, I., 199.

Vakuum zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, welche mit den für ein *m*-Kresoldisulfanilid berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1546 g Substanz: 8·3 cm³ N₂ (13°, 754 mm)

0·1602 g „ 9·3 cm³ N₂ (14°, 754 mm).

Ber. für C₁₉H₁₈O₅N₂S₂: N 6·70.

Gef.: N 6·35, 6·85.

m-Kresoldisulfochlorid wurde mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 3 Stunden bei 130–140° chloriert, wobei nach dem Ausgießen auf Eis ein Produkt erhalten wurde, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ligroin den konstanten Schmelzpunkt 125° zeigte. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₇H₅O₂S₂Cl₃ eines Chlortoluoldisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5·086 mg Substanz: 4·850 mg CO₂, 0·804 mg H₂O

5·720 mg „ 5·490 mg CO₂, 0·970 mg H₂O

0·1493 g „ 0·1967 g AgCl, 0·2188 g BaSO₄

0·1181 g „ 0·1559 g AgCl, 0·1714 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₅O₂S₂Cl₃: C 25·96; H 1·56; Cl 32·88; S 19·82.

Gef.: C 26·01, 26·17; H 1·76, 1·89; Cl 32·59, 32·66;
S 20·13, 19·93.

m-Kresoltrisulfochlorid (F. P. 151°) wurde analog wie die besprochenen Disulfochloride in das Anilid übergeführt, welches in Alkohol, Essigester leicht, in Benzol und Äther schwer löslich war und, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, einen konstanten Schmelzpunkt von 235° zeigte. Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel C₂₅H₂₃O₇N₃S₃ eines Kresoltrisulfanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1517 g Substanz: 9·81 cm³ N₂ (15°, 755 mm)

0·1485 g „ 9·40 cm³ N₂ (14°, 752 mm).

Ber. für C₂₅H₂₃O₇N₃S₃: N 7·33.

Gef.: N 7·61, 7·45.

m-Kresoltrisulfochlorid wurde mit der fünffachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid unter Zugabe einiger Tropfen Phosphoroxychlorid wie üblich bei 130–140° chloriert, wobei die beim Ausgießen auf Eis ausgeschiedene zähe Masse, aus Ligroin umkristallisiert, schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von 161° zeigte. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₇H₄O₆S₃Cl₄ eines *m*-Chlortoluoltrisulfochlorids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

6·662 mg Substanz: 4·913 mg CO₂, 0·680 mg H₂O

7·020 mg „ 5·184 mg CO₂, 0·781 mg H₂O

0·1352 g „ 0·1830 g AgCl, 0·2259 g BaSO₄

0·1086 g „ 0·1476 g AgCl, 0·1821 g BaSO₄.

Ber. für C₇H₄O₆S₃Cl₄: C 19·91; H 0·95; Cl 33·60; S 22·79.

Gef.: C 20·11, 20·14; H 1·14, 1·24; Cl 33·48, 33·62;
S 22·95, 23·03.

Im Anschluß an die besprochenen Versuche wurde *m*-Kresolsulfonyldisulfochlorid (Zersetzungspunkt um 290°) mit überschüssigem Ammoncarbonat unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierten Ammoniaks ca. 1 Stunde erhitzt, hierauf mit Wasser digeriert und das abgeschiedene Amid wiederholt aus Alkohol

umkristallisiert. (Zersetzungspunkt gegen 300° .) Die Stickstoffbestimmungen der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die mit den für die Formel $C_{14}H_{14}O_{10}S_4N_2$ eines Kresolsulfonylid-disulfamids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

0·1523 g Substanz: 6·80 cm^3 N_2 (13° , 750 mm)

0·1604 g „ „ 7·43 cm^3 N_2 (15° , 750 mm).

Ber. für $C_{14}H_{14}O_{10}S_4N_2$: N 5·62.

Gef.: N 5·26, 5·41.

4 g *m*-Kresolsulfonylidisulfochlorid wurden in 20 g Anilin (theoretische Menge 2·8 g) suspendiert und durch Erwärmen bei einer Temperatur von $160-170^{\circ}$ in Lösung gebracht. Da das Sulfonylid in Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, diente in diesem Falle das überschüssige Anilin als Lösungsmittel. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in viel verdünnte Salzsäure gegossen, wobei sich ein Produkt abschied, welches sich beim Versetzen mit Eisenchlorid rot färbte und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (F. P. 185°) sowie durch die Analysen mit *m*-Kresoldisulfanilid identifiziert wurde. Die Sulfonylidringsprengung dürfte offenbar das als Lösungsmittel verwendete Anilin bei der verhältnismäßig hohen Reaktions-temperatur verursacht haben.

5·089 mg Substanz: 10·195 mg CO_2 , 2·147 mg H_2O

4·982 mg „ „ 9·950 mg CO_2 , 2·084 mg H_2O

0·1508 g „ „ 8·60 cm^3 N_2 (14° , 750 mm)

0·1542 g „ „ 8·81 cm^3 N_2 (14° , 751 mm).

Ber. für $C_{19}H_{18}O_5S_2N_2$: C 54·51; H 4·33; N 6·69.

Gef.: C 54·61, 54·47; H 4·72, 4·68; N 6·69, 6·71.

IV. Derivate des *p*-Kresols.

(Bearbeitet von Georg Hitschmann¹⁷.)

p-Kresoldisulfochlorid vom F. P. 105° wurde, wie üblich, in ätherischer Lösung mit der vierfach molaren Menge Anilin eine Stunde erwärmt, hierauf der Äther abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das sich hierbei abscheidende Anilid aus Eisessig umkristallisiert, worauf der konstante F. P. der Verbindung bei 129° lag. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$ eines *p*-Kresoldisulfanilids berechneten in guter Übereinstimmung standen.

5·138 mg Substanz: 10·239 mg CO_2 , 2·080 mg H_2O .

5·099 mg „ „ 10·147 mg CO_2 , 2·037 mg H_2O

0·1827 g „ „ 10·52 cm^3 N_2 (21° , 749 mm)

0·1577 g „ „ 8·89 cm^3 N_2 (21° , 749 mm).

Ber. für $C_{19}H_{18}O_5N_2S_2$: C 54·51; H 4·34; N 6·70.

Gef.: C 54·35, 54·27; H 4·53, 74·4; N 6·49, 6·45.

p-Kresoldisulfochlorid (F. P. 105°) wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid am Ölbad 4 Stunden auf ca. 130° erhitzt, worauf sich nach dem Ausgießen auf Eis eine zähflüssige Masse abschied, die, aus Petroläther umkristallisiert, lange, feine Nadelchen vom konstanten F. P. 196° lieferte, welche chlorhaltig, jedoch vollständig schwefelfrei waren. Nach vier-

¹⁷ Zum Teil mitbearbeitet von Franz Pilpel.

wöchentlichem Lagern im Exsikkator war jedoch der Schmelzpunkt der Substanz, die sich beim Versetzen mit Eisenchloridlösung nicht verfärbte und gegen achtstündiges Kochen mit 2 normaler Kalilauge sowie eineinhalbstündiges Erhitzen mit 3% iger Kaliumpermanganatlösung resistent war, auf 218° gestiegen und stimmte dann mit demjenigen des *eso*-Pentachlortoluols überein. Auch die Analyse sowohl der bei 196° als auch der bei 218° schmelzenden vakuumkonstanten Substanz lieferte Werte, welche mit den für die Formel $C_7H_3Cl_5$ berechneten übereinstimmten.

4·733 mg Substanz: 5·437 mg CO_2 , 0·593 mg H_2O

6·811 mg „ 18·285 mg AgCl.

Ber. für $C_7H_3Cl_5$: C 31·79; H 1·14; Cl 67·07.

Gef.: C 31·34; H 1·40; Cl 66·42.

Die bei 196° schmelzende Verbindung stellt, möglicherweise das 3, 4, 5-Trichlorbenzalchlorid dar, welches sich in *eso*-Pentachlortoluol umlagerte. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind Versuche geplant.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Kresol konnte weder der bei 196° noch der bei 218° schmelzende Körper erhalten werden, sondern es entstand in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur¹⁸ ein *p*-Kresolphosphorsäureester.

¹⁸ Anna Wolkow, Z. 1870, 3222. W. Autenrieth und A. Geyer, Ber. 41 154 (1908).